

8801

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-17398

⑬ Int. Cl.³

H 05 K 9/00
H 01 B 1/22

識別記号

X
Z

庁内整理番号

7128-4E
7244-5G

⑭ 公開 平成4年(1992)1月22日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 導電性複合材料

⑯ 特 願 平2-119687

⑰ 出 願 平2(1990)5月11日

⑱ 発 明 者 林 善 夫 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑲ 発 明 者 小 川 周 一 郎 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内
⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明 細 書

1. 発明の名称

導電性複合材料

2. 特許請求の範囲

(1) 有機バインダーの存在下で有機金属塩と該有機金属塩のための還元剤とを反応せしめて得られる金属微粒子が、該有機バインダー中に分散せしめられている導電性複合材料

(2) 請求項(1)記載の複合材料が、有機金属塩と還元剤との酸化還元反応において該有機金属塩より貴な金属触媒核の存在下で形成された金属微粒子と有機バインダーよりなる導電性複合材料

(3) 請求項(1)または(2)記載の複合材料がシート状に形成されている電磁波シールド材料

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は有機金属塩と還元剤との反応を有機バインダー中で行うことによって好適に金属微粒子がバインダー中に分散せしめられた導電性複合材料に関する。

〔従来技術〕

電子産業の発展とともに各種の機能材料が要求され、特に導電性を有する複合材料は種々の分野で使用されている。例えば多数の IC、LSI が搭載されている電子機器ではそれ自体が電波妨害源となることもあり、またまわりの電磁波障害を防ぐ必要性から導電性材料による保護をしなければならない。このためにはすでに種々の導電性塗料、導電性プラスチック材料が提供されているが、かならずしも金属微粒子がシールド効果を最大限に発揮するように好適に分散されていないため多量の金属材料が必要であるなど多くの問題点を有している。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は金属微粒子が高濃度かつ均一な分散状態で存在し、できるだけ少量の金属微粒子で良好な導電特性、電磁波シールド特性を得ようとするものである。このためには金属微粒子の粒子サイズや形状、さらに金属微粒子が凝集した二次構造の形成をコントロールする必要がある。一方、電

磁波シールド材として実際に電子機器をシールドする場合、均一な厚みを有する状態で包み込んだほうが使用量低減の観点からもあり、このように包み込めるシート材料が必要であった。

(課題を解決するための手段)

本発明は、導電性複合材料として金属微粒子がバインダー中に好適に分散せしめられているように金属微粒子が還元反応によって形成される時にバインダーがすでに存在しているようにしたものである。しかもこの金属微粒子を得るための反応の触媒として還元される有機金属塩より貴な金属を触媒核として含有せしめられる。

すなわち、本発明は有機バインダーの存在下で有機金属塩と該有機金属塩のための還元剤とを反応せしめて得られる金属微粒子が、該有機バインダー中に分散せしめられている導電性複合材料であり、特にこの複合材料が、有機金属塩と還元剤との酸化還元反応において該有機金属塩より貴な金属触媒核の存在下で形成された金属微粒子と有機バインダーよりなる導電性複合材料に関するも

のである。

本発明において用いられる有機金属塩としてはニッケル、銅、銀、パラジウム、クロム、コバルト、鉛などの金属塩や、それらのキレート化合物などが用いられる。特に代表的な金属塩としてはベヘン酸、ステアリン酸、オレイン酸、酢酸などのカルボン酸の金属塩や、フタラジノン、ベンゾトリアゾールなどの含窒素化合物の金属塩、アセチルアセトン、エチレンジアミン四酢酸のキレート化合物、ジアソスルホネートの金属塩、スルフィン酸の金属塩などをその例として挙げることができる。特に有機バインダーに可溶な金属塩は本発明に有用であり、フッ素含有カルボン酸やフッ素含有キレート化合物の金属塩がその例である。

本発明で用いられる還元剤は金属塩を還元するものであり、還元されやすい金属塩に対してはヒンダードフェノールなどの弱い還元剤で十分であるが、還元されにくい金属塩ではヒドラジン類やアスコルビン酸などの強い還元剤が選択される。

本発明の有機金属塩と還元剤の反応は適当なバ

インダー可溶性溶媒中で反応せしめてもよいし、また有機金属塩と還元剤とを反応せしめる前に有機溶媒を除去せしめたのち加熱等によって金属微粒子をバインダー中に形成せしめる方法をとってもよい。この金属微粒子は室温で反応せしめてもよいし、また反応が遅い場合には60～150℃程度に加熱してもよい。

本発明で用いられる有機バインダーとしては溶媒可溶性のものであれば特に限定されないが、疎水性バインダーが好ましく、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、線状ポリエステル樹脂、線状ポリウレタン樹脂等から選択することができる。本発明の金属微粒子と有機バインダーとの比率は重量比で100対1から1対10の範囲にあることが好ましい。特に電磁波シールド材として好適な性能を発揮するためには金属微粒子の含有量はできるだけ多いほうが好ましいが逆にあまり多すぎると平滑なシート状に被覆することが難しくなる。

金属微粒子の大きさは金属塩の種類、加熱温度、

還元剤の種類、溶媒の有無、有機金属塩より貴な金属触媒核の有無などによって大きく影響され、逆にこれらの条件をコントロールすることによって所望のサイズ、形状の金属微粒子を得ることができる。一般には金属微粒子のサイズは一次粒子として5nm～50μm程度にコントロールされる。

本発明において特に有機金属塩の金属種より貴な金属種の極微量を触媒核として含有せしめると、還元される金属微粒子を有機バインダー内の所望の位置に形成することができる。例えば有機金属塩と還元剤が有機バインダー中に含有され、これが薄膜状に引き延ばされている場合、この表面に有機金属塩の金属種より貴な金属種の極微量を触媒核として付着させ表面の反応を加速すると、引き延ばされた材料の表面に還元された金属微粒子を集中的に形成することができる。このように本発明において有機金属塩の金属種より貴な金属種の極微量を触媒核として含有せしめることは薄膜状の高性能の導電性複合材料を提供するうえで極めて有効である。本発明において有機金属塩より

貴な金属触媒核とは、この金属触媒核が存在することによって有機金属塩と還元剤との反応を促進するものである。例えば有機金属塩が有機銀塩の場合、これより貴な金属触媒核としては金、パラジウム、白金、ロジウム、水銀、タリウム、鉛などであり、また金属銀それ自体も金属触媒核となりうる。この金属触媒核は金属の硫化物、酸化物などの化合物でもよい。

この金属触媒核を形成せしめる方法としては、塩化パラジウム水溶液、塩化第一錫水溶液に順次浸漬してパラジウム核をつける無電解メッキ前処理法の応用や、蒸着法、スパッタ法などで微量の金属を付着せしめる方法、あるいは水素、硫化水素などの還元性ガスで処理する方法、活性光線、X線、ガンマー線などで前処理する方法など、種々の方法の中から好適な方法が選択される。

また、金属触媒核を形成せしめる方法として、本発明の有機金属塩より卑な金属、あるいは有機金属塩に対する還元剤によって少量の有機金属塩を予め還元せしめ、これによって形成された金属

核を金属触媒核として用いることもできる。

本発明の金属微粒子が、該バインダーに分散されている導電性複合材料は流動性を有する状態で導電性塗料、導電性ペースト等として使用可能なほか、特に予めシート状に加工されて電磁波シールド材として使用することができる。このシート状の加工形態としては、平滑なベースフィルム状にこの導電性複合材料が塗布等で形成されてもよい。さらにこのシート状の導電性複合材料はラミネートされて保護されていてもよい。またシート状に加工する方法として不織布等に本発明の複合材料が含浸されていてもよい。また直接シート材料を作製するのではなく、一旦繊維状の材料に導電性複合材料を形成せしめたのち、繊維を織ってシート状に加工してもよい。

本発明のシート状の電磁波シールド材料は熱可塑性の材料からなる複合材料として熱プレス等の熱処理で種々の形態に加工できるようにすることもできる。また、本発明の材料は導電性複合材料、あるいは電磁波シールド材料として提供すること

を目的とするものであるが、使用目的はこれにとどまらず、たとえば熱線反射性の材料や、保温材料あるいは単なる装飾目的で使用することも可能である。この場合は種々の目的に合致した設計がなされ、必ずしも導電性に主眼をおいた性能が得られなくとも十分である。以下に本発明をより詳細に説明するために実施例を記載するがこれは本発明を限定されるものではない。

実施例 1

下記の成分(1)からなる溶液を準備した。

成分 (1)

トリフルオロ酢酸銀	200 g
ポリビニルブチラール	40 g
2,2-ナフレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェニル)	50 g
2-ブタノン	1200 g
トルエン	200 g

この溶液は、約一時間攪拌して均一化し、平均口径約 $0.3\mu\text{m}$ のフィルターを通して未溶解物やゴミを除去した。

この溶液に下記水溶液(2)および(3)を各々 5 ml よく攪拌しながら少しずつ添加した。

水溶液 (2)

塩化パラジウム	500 mg
濃塩酸	20 ml
蒸留水	1000 ml

水溶液 (3)

塩化第一錫	500 mg
濃塩酸	20 ml
蒸留水	1000 ml

この溶液を約 50°C に加温し攪拌を続けると、銀光沢色の溶液に変化する。これはこのまま導電性塗料としてコーティング可能であり、シールドテストをするために被試験物に乾燥後約 $30\mu\text{m}$ になるようにコーティングした。得られたサンプルを電界波、磁界波に対するシールド効果をテストし、周波数 100~900 MHz の領域で 40dB 以上のシールド効果があることが分かった。

実施例 2

実施例 1 で得られた導電性塗料材料を約 $25\mu\text{m}$

のポリエステルフィルムに乾燥後の全体の厚さが60 μ mになるようにロールコーターで塗布し乾燥した。

この材料はさらに熱接着性の接着層を有する多層のポリエチレンラミネートフィルムをラミネート処理した。この導電性シートも実施例1と同様にシールドテストを行い、45 dB以上のシールド効果があることが分かった。

実施例3

実施例1の溶液(1)を乾燥後の塗布厚が50 μ mになるようにポリエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、約40℃で乾燥した。次にこのサンプルを下記の水溶液(4)および(5)に順次20秒間づつ浸漬したのち、水洗し、乾燥した。

水溶液 (4)

アクチベータネオガント834 40 ml

(日本シェーリング社の商品名)

蒸留水 956 ml

水酸化ナトリウム 3 g

ートを溶液(1)と同様の量比で用いた。

この溶液を実施例3と同様に塗布乾燥し、ついで水溶液(4)、(5)で処理し、さらに130℃で加熱処理して電磁波シールド材料を得た。この金属銅系のシールド材料は200~900Hzの周波数領域で40 dBのシールド効果があることが分かった。

水溶液 (5)

リデューサーネオガントWA 5 ml

(日本シェーリング社の商品名)

蒸留水 950 ml

ホウ酸 5 g

その後、145℃で60秒間加熱処理すると導電性の表面をもつ銀光沢層が得られた。実施例2と同様にシールドテストを行なうと、特にこの材料はシールド効果に優れており、55dBのシールド効果が観測された。

実施例4

実施例1で得られた導電性塗料を減圧処理し、大部分の有機溶媒を溜去せしめ、導電性ペーストを作製した。この導電性ペーストは実用上十分な接着性、導電性を有することが確認できた。

実施例5

実施例1の溶液(1)において銀金属塩の代わりにフェニルスルホン酸銅、溶媒としてヘプタン、バインダーとしてポリイソブチレン、還元剤としてN-メチル-p-アミノフェノールサルフェ

特許出願人 旭化成工業株式会社